

Abstract not available for CN1284405

Abstract of correspondent: EP1063013

The present invention regards a catalytic composition comprising gallium, at least one element chosen in the group of the lanthanides, and a zeolite belonging to the MFI, MEL or MFI/MEL families, the crystal lattice of which is made up of silicon oxide and at least one metal oxide chosen from among aluminium oxide, boron oxide and gallium oxide. Preferably, in the catalytic compositions of the present invention a zeolite is used belonging to the MFI family characterized by crystallites which for at least 90% have diameters smaller than 500 ANGSTROM and which can form agglomerates of submicron dimensions characterized by possessing at least 30% of the extrazeolitic porosity in the region of the mesopores. The catalytic compositions of the present invention can, in addition, contain rhenium. These catalytic compositions are useful in processes of aromatization of hydrocarbons containing from 3 to 6 carbon atoms, preferably, hydrocarbon mixtures containing olefins.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 29/40

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00121978.2

[43] 公开日 2001 年 2 月 21 日

[11] 公开号 CN 1284405A

[22] 申请日 2000.6.23 [21] 申请号 00121978.2

[30] 优先权

[32] 1999.6.24 [33] IT [31] 001400A/1999

[32] 2000.5.26 [33] IT [31] 001168A/2000

[71] 申请人 艾尼股份公司

地址 意大利罗马

共同申请人 恩尼彻姆公司

埃尼里塞奇公司

[72] 发明人 A·卡拉提 M·塔格利亚布

C·派瑞戈 R·米利尼 S·阿马里利

G·特佐尼

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 6 页 说明书 26 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 用于烃类芳构化的催化组合物

[57] 摘要

本发明是关于一种催化组合物,它含有镓、至少一种选自镧系的元素和一种属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 的沸石,该沸石的晶格是由氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的金属氧化物构成的。优选地,在本发明的催化组合物中所采用的沸石是属于 MFI 类的沸石,其特征是,其微晶的至少 90% 的直径小于 500 埃,它可形成亚微细粒尺寸的附聚体,其特征是在中孔范围中至少具有 30 % 的超沸石孔隙度。而且,本发明的催化组合物可含有铈。这些催化组合物对于具有 3-6 个碳原子的芳构化是有用的,优选烃混合物含有烯烃。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种催化组合物, 它含有镓、至少一种选自铜系的元素和一种属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 类的沸石, 该沸石的晶格是由氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的金属氧化物所构成的。
2. 根据权利要求 1 所述的催化组合物, 其中的沸石是选自 ZSM-5、具有基于氧化硅、氧化镓和可能的氧化铝的 MFI 结构的沸石、具有基于氧化硅和氧化硼的 MFI 结构的沸石、ZSM-11、具有基于氧化硅和氧化硼的 MEL 结构的沸石、ZSM-8 和具有基于氧化硅和氧化硼的 MFI/MEL 结构的沸石。
3. 根据权利要求 2 所述的催化组合物, 其中的沸石为 ZSM-5。
4. 根据权利要求 1 所述的催化组合物, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20。
5. 根据权利要求 4 所述的催化组合物, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20, 但小于 500。
6. 根据权利要求 5 所述的催化组合物, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20, 但小于或等于 70。
7. 根据权利要求 6 所述的催化组合物, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20, 但小于 60。
8. 根据权利要求 1 所述的催化组合物, 它含有镓、至少一种选自铜系的元素和一种属于 MFI 类的沸石, 其特征是, 其微晶的至少 90% 的直径是小于 500 埃。
9. 根据权利要求 8 所述的催化组合物, 其中的 MFI 沸石是由直径小于 500 埃的微晶所组成的。
10. 根据权利要求 8 所述的催化组合物, 其中的 MFI 沸石是以桑基型亚微细粒附聚体的形式存在的, 它具有中孔-大孔性能的超沸石孔隙度。
11. 根据权利要求 10 所述的催化组合物, 其中所述的超沸石孔隙度的总孔容至少 30% 是由孔直径小于 500 埃的孔所构成的。
12. 根据权利要求 8 所述的催化组合物, 其中的 MFI 沸石的晶格是由氧化硅和氧化铝所构成的。
13. 根据权利要求 12 所述的催化组合物, 其中的氧化硅与氧化铝的摩尔比

大于20.

14. 根据权利要求13所述的催化组合物, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于20, 但小于500.

15. 根据权利要求14所述的催化组合物, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于20, 但小于或等于100.

16. 权利要求1或8所述的催化组合物, 其中的沸石是部分呈酸型的.

17. 根据前述任一权利要求所述的催化组合物, 还含有铈.

18. 根据权利要求1、8或17所述的催化组合物, 其中的镧系元素是以氧化物、离子、金属的形式存在的, 或者是以这些形式的混合物形式存在的.

19. 根据权利要求1、8或17所述的催化组合物, 其中的镧系元素的含量范围在0.01-10重量%, 以其元素表示.

20. 根据权利要求19所述的催化组合物, 其中的镧系元素的含量范围在0.1-2重量%, 以其元素表示.

21. 根据权利要求1、8或17所述的催化组合物, 其中的镧系元素是选自铈和镧, 单独地或以与铈和/或镧的混合物形式使用, 以及铈和镧的混合物, 可能还含有铈和/或镧.

22. 根据权利要求1、8或17所述的催化组合物, 其中的镨是以氧化物、镨离子、金属镨的形式存在的, 或者是以所述形式的混合物形式存在的.

23. 根据权利要求1、8或17所述的催化组合物, 其中的镨含量范围在0.05-10重量%, 以其元素表示.

24. 根据权利要求23所述的催化组合物, 其中的镨含量范围在0.5-4重量%, 以其元素表示.

25. 根据权利要求17所述的催化组合物, 其中的铈含量, 以其元素表示, 为催化组合物总重量的0.05-10重量%.

26. 根据权利要求25所述的催化组合物, 其中的铈含量为0.5-4重量%.

27. 根据权利要求17所述的催化组合物, 其中的铈是以氧化物、离子、金属铈的形式存在的, 或者是以所述形式的混合物形式存在的.

28. 根据权利要求1、8或17所述的催化组合物, 含有一种选自氧化硅、氧化铝和粘土的粘结剂, 其重量比例为50:50-95:5.

29. 根据权利要求8或12所述的催化组合物, 其中的沸石是通过剧烈搅拌

一种含有原料四丙基铵离子、氧化钠、氧化铝、氧化硅和水的溶液、直到结晶化完成而制成的，该溶液以摩尔比表示具有如下组成：

$\text{OH}^-_{\text{游离}}/\text{SiO}_2$: 0.07-1.0

$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+/\text{SiO}_2$: 0.01-1

$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-_{\text{游离}}$: 10-300

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: >5

Na^+/SiO_2 : 0.6-5.

30. 根据权利要求 29 所述的催化组合物，其中的合成混合物具有如下的组成：

$\text{OH}^-_{\text{游离}}/\text{SiO}_2$: 0.1-0.3

$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+/\text{SiO}_2$: 0.05-0.25

$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-_{\text{游离}}$: 20-60

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 50-120

Na^+/SiO_2 : 1-4.

31. 根据权利要求 29 所述的组合物，其结晶化是在 90 - 130℃ 的温度范围内、在搅拌作用下持续时间 3 小时至 15 天的条件下完成的，还可能包括第二阶段，它可持续长达 5 天，其温度可提高到 110 至 160℃。

32. 根据权利要求 29 所述的组合物，其中的四丙基铵离子源是选自相应的溴化物或氢氧化物或三正丙基胺与正丙基溴化物的混合物。

33. 根据权利要求 29 所述的组合物，其中氧化硅源是选自硅酸钠、氧化硅水溶胶、氧化硅凝胶和硅酸。

34. 根据权利要求 29 所述的组合物，其中的氧化铝源是选自铝酸钠、氧化铝、硫酸铝和硝酸铝。

35. 根据权利要求 29 所述的组合物，其中的钠源是选自相应的氢氧化物、卤化物、硫酸盐和 / 或选自其中含有钠的铝源和 / 或硅源。

36. 一种用来制备权利要求 1 或 8 所述的催化组合物的方法，它包括，用一种镓化合物处理所述的沸石，接着用一种铜系元素化合物处理所得到的产品，干燥并煅烧。

37. 一种用来制备权利要求 1 或 8 所述的催化组合物的方法，它包括，用一种铜系元素化合物处理所述的沸石，接着用一种镓化合物处理所得到的产品，



干燥并煅烧，或者是用一种含有镓化合物和镧系元素化合物的混合物处理所述的沸石，干燥并煅烧。

38. 根据权利要求 36 或 37 所述的方法，其中的沸石是呈酸型的。

39. 根据权利要求 36、37 或 38 所述的方法，其中所述的用镓化合物的处理和用镧系元素化合物的处理是选用离子交换和浸渍方法。

40. 根据权利要求 39 所述的方法，其中的离子交换和浸渍方法是采用一种镓盐水溶液和一种镧系元素盐的水溶液进行的。

41. 根据权利要求 39 或 40 所述的方法，其中的用镓化合物的处理在于，用一种镓盐的水溶液进行离子交换或浸渍，其中的用镧系元素化合物的处理在于，用一种镧系元素盐的水溶液进行浸渍。

42. 根据权利要求 40 所述的方法，其中的镓盐和镧系元素盐是选自相应的硝酸盐、氯化物和硫酸盐。

43. 权利要求 36 或 41 所述的方法，它包括，用一种镓盐水溶液通过离子交换或浸渍方法处理所述的沸石，干燥，可能煅烧所得到的产品，接着用一种镧系元素盐的水溶液对其进行浸渍，干燥并煅烧。

44. 一种用来制备权利要求 17 所述催化组合物的方法，它包括，用一种镓化合物、一种镧系元素化合物和一种铈化合物以任意的顺序处理所述的沸石，干燥并煅烧。

45. 根据权利要求 44 所述的方法，它包括：a) 采用离子交换或浸渍方法，用一种镓盐水溶液处理所述的沸石，干燥，可能煅烧所得到的产品；b) 采用浸渍方法，用一种镧系元素盐的水溶液对其进行处理，干燥，可能煅烧所得到的产品；和 c) 采用浸渍方法，用一种铈盐的水溶液对其进行处理，干燥并煅烧。

46. 一种用来制备芳烃化合物的方法，它包括，使一种或多种具有 3-6 个碳原子的脂族烃类与一种催化组合物相互接触，该催化组合物包括镓、至少一种选自镧系的元素和一种属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 类的沸石，该沸石的晶格是由氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的金属氧化物所构成的。

47. 根据权利要求 46 所述的方法，其中的沸石是 ZSM-5。

48. 根据权利要求 46 所述的方法，其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20。

49. 根据权利要求 48 所述的方法，其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大

于 20, 但小于 500.

50. 根据权利要求 49 所述的方法, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20, 但小于或等于 70.

51. 根据权利要求 50 所述的催化组合物, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20, 但小于 60.

52. 根据权利要求 46 所述的方法, 其中的催化组合物含有镓、至少一种选自镧系的元素和一种属于 MFI 类的沸石, 其特征是, 其微晶的至少 90% 的直径是小于 500 埃.

53. 根据权利要求 52 所述的方法, 其中的 MFI 沸石是由直径小于 500 埃的微晶所组成的.

54. 根据权利要求 52 所述的方法, 其中的 MFI 沸石是以桑基型亚微细粒团聚体的形式存在的, 它具有中孔-大孔性能的超沸石孔隙度.

55. 根据权利要求 54 所述的方法, 其中所述的超沸石孔隙度的总孔容至少 30% 是由孔直径小于 500 埃的孔所组成的.

56. 根据权利要求 52 所述的方法, 其中的 MFI 沸石的晶格是由氧化硅和氧化铝所构成的.

57. 根据权利要求 56 所述的方法, 其中的氧化硅与氧化铝的摩尔比大于 20.

58. 根据权利要求 57 所述的方法, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20, 但小于 500.

59. 根据权利要求 58 所述的方法, 其中的氧化硅与金属氧化物的摩尔比大于 20, 但小于或等于 100.

60. 权利要求 46 或 52 所述的方法, 其中的沸石是部分呈酸型的.

61. 根据权利要求 46 或 52 所述的方法, 其中的催化组合物中还含有铈.

62. 根据权利要求 46、52 或 61 所述的方法, 其中的镧系元素是选自铈和镧, 单独地或与铈和或镨的混合物的形式, 以及铈和镧的混合物的形式使用, 可能还含有铈和/或镨.

63. 根据权利要求 46、52 或 61 所述的方法, 其中的烃类或脂族烃是选自烯烃、环烯烃、烷烃和环烷烃.

64. 根据权利要求 46、52 或 61 所述的方法, 其中的烃类或脂族烃含有 4-5 个碳原子.

65. 根据权利要求 63 或 64 所述的方法, 其中的脂族烃是选自正戊烷、正戊烯、正丁烷、正丁烯、异丁烷、异丁烯、甲基丁烯、环戊烯、异戊烯、环戊烷或其混合物。

66. 根据权利要求 46、52 或 61 所述的方法, 其中采用的脂族烃混合物含有 20-90 重量%的烯烃。

67. 根据权利要求 66 所述的方法, 其中采用的脂族烃混合物含有 40-70 重量%的烯烃。

68. 根据权利要求 46、52 或 61 所述的方法, 它是在温度为 300-800℃, 压力为 0-20 巴(表)的条件下进行的。

69. 根据权利要求 68 所述的方法, 它是在温度为 400-650℃和压力为 1-10 巴(表)的条件下进行的。

70. 根据权利要求 68 所述的方法, 它是在 WHSV 为 0.1-30 小时⁻¹的条件下进行的。

说 明 书

用于烃类芳构化的催化组合物

本发明是关于一种催化组合物，它含有镓、至少一种选自铜系元素和一种 MFI、MEL 或 MFI/MEL 结构的沸石，该沸石的晶格是由氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的金属氧化物所构成的。优选地，在本发明的催化组合物中所采用的沸石是属于 MFI 类的沸石，其特征是，其微晶的至少 90% 的直径小于 500 埃，它可形成亚微细粒的附聚体，其特征是，在中孔范围中至少具有 30% 的超沸石孔隙度。

而且，本发明的催化组合物可含有铈。

这些催化组合物对于具有 3-6 个碳原子脂族烃的芳构化反应是有用的。

烷烃和低碳烯烃 (C_2-C_5) 的芳构化反应得到苯、甲苯、乙苯和二甲苯的混合物 (BTEx)，业已经研究了许多年。1973 年，就已经公开了采用具有 MFI 结构的沸石 (ZSM-5、ZSM-11、ZSM-21)，用于由来自裂化和来自焦化汽油或热解汽油生产的低碳烃类 (饱和的和未饱和的) 的芳构化 (US3756942 和 US3845150)。

US4175057 和 US4180689 公开了在一种基于镓和一种 MFI 沸石的催化剂存在下的丙烷和丁烷的芳构化反应。这些专利之后，有许多其它的多种不同的改进方法，包括催化剂的改进 (US4795844)，生产能力的改进 (EP252705、EP050021 和 US4350835) 和引入镓的体系改进 (EP120018 和 EP184927)。特别地，EP252705 公开了一种由含有 C_2-C_{12} 脂族烃类原料制备芳族化合物的方法，其中采用一种含有沸石的催化剂，其约束指数为 1-12，优选具有非常高的氧化硅/氧化铝之比，和 0.5-10% 的镓。可能地，选自属于 I-VIII 族金属的其它元素也可以存在。

此外，业已经发现，向 Ga 和 MFI 沸石基催化剂中加入铂和钯，可决定改进芳族化合物的选择性，并降低催化剂表面上积炭的形成 (US4407728 和 EP215579、EP216491、EP224162、EP228267)。但是，这些金属的存在，将会由于裂化从而提高了甲烷和乙烷的形成。后来，研究发现，在铂或钯存在下引入铈，可以进一步提高芳族化合物的选择性，但是，在产物中 C_1-C_2 低碳烷烃的数量也是增加的 (US4766265)。含有铜或铬和一种 MFI 沸石的催化组合物，可决定了形成较少数量的甲烷，但芳族化合物选择性却小于由含有镓和一种 MFI 沸石催化组合物所

获得的选择性 (P. Meriaudeau 等人, 沸石: 事实、图示、未来 (Zeolites: Facts, Figures, Future), 1423-1429, 1989; E. S. Shapiro 等人, 沸石作为催化剂、吸附剂和清洗剂成分的国际大会 (International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders), 伍兹堡 (RFA), 73 页, 1988).

含有一种 MFI 沸石、一种铂系贵金属、一种选自 Sn、Ge、In 和 Pb 的金属、和一种碱金属和 / 或碱土金属组分的催化剂, 也已经公开 (EP474536). 这种催化体系较前述的物质改善了芳族化合物的选择性.

上述公开的所有催化体系, 由于烯烃和低碳烷烃芳构化反应所需要的高温, 其使用寿命都非常短, 在催化剂的孔隙内部存在非常严重的结焦淤塞和形成现象. 这种现象是与化合物在反应环境下的裂化现象或缩聚作用密切相关的.

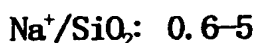
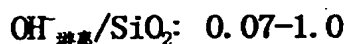
但是现在令人惊奇地发现一种催化组合物, 它含有镓、至少一种选自镧系的元素、一种基于氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的金属氧化物所构成的、属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 类的沸石, 它在 C3-C6 低碳烃类的芳构化反应中, 能获得较已知催化体系、特别是那些基于镓和 MFI 沸石的催化剂更高的选择性, 而且表现出更好的抗减活作用, 其结果是相当程度地提高了其寿命.

因此, 本发明的第一个目的是提供一种催化组合物, 它含有镓、至少一种选自镧系的元素和一种属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 类的沸石, 该沸石的晶格是由氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的金属氧化物所构成的. 而且, 这种催化组合物可含有铈, 因此, 本发明的一个具体的方面是提供一种催化组合物, 它含有铈、镓、至少一种选自镧系的元素和一种属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 类的沸石, 该沸石的晶格是由氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的金属氧化物所构成的.

MFI 类沸石特别适用于本发明, 它是具有如 US3702886 所述的基于氧化硅和氧化铝晶格的 ZSM-5 沸石. 其它的特别适用于本发明的 MFI 沸石是基于氧化硅、氧化镓和可能的氧化铝的、具有 MFI 结构的沸石, 如 EP252705 所述, 以及如 US4656016 中所述的、基于氧化硅和氧化硼的、具有 MFI 结构的沸石.

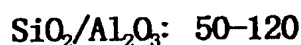
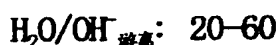
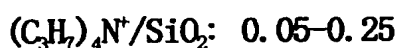
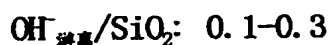
在 MEL 沸石中, 最为适用于用在本发明催化组合物中的沸石是 ZSM-11, 如 US3709979 所述. 其它的特别适用于本发明的 MEL 类沸石是基于氧化硅和氧化硼的、具有 MEL 结构的沸石, 如应用结晶学杂志 (J. Appl. Cryst.) (1984), 17, 403-410 所述. 在 MFI/MEL 类沸石中, 适合采用的沸石为 ZSM-8, 如 GB1334243

一种可用来很好地制备这种具有至少 90% 微晶的直径小于 500 埃的 MFI 沸石的方法是如 US3926782 所述的方法。根据这篇专利中所述的方法，这种具有至少 90% 微晶的直径小于 500 埃的 MFI 沸石 - 它可适用于本发明的催化组合物 - 是采用一种含有原料四丙基铵离子、氧化钠、氧化铝、氧化硅和水的溶液制备而成的，以摩尔比表示，该溶液具有如下组成：



其中的 $\text{OH}^-_{\text{游离}}$ 是指加入到该反应混合物中未被 H^+ 离子中和的 OH^- 离子，例如，直接采用酸化合物，或间接地如采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

优选地，该合成混合物的组成如下：



为了获得具有至少 90% 微晶的直径小于 500 埃的 MFI 沸石，需要在高速下进行搅拌，优选的圆周速率是在 20 - 200 米/分钟之间。结晶化进行的条件包括温度为 90 - 130°C，在搅拌作用下持续时间为 3 小时至 15 天，可能地，接着进行第二阶段，它可持续长达 5 天，其中的温度可提高到 110 至 160°C，以促进结晶化的完成。

四丙基铵离子源可为相应的氢氧化物或溴化物，或三正丙基胺与正丙基溴化物的混合物，溶解在适当的溶剂如甲基乙基酮中。

氧化硅源包括硅酸钠、氧化硅水溶胶、氧化硅凝胶和硅酸。氧化铝源可选自铝酸钠、氧化铝、铝盐如硫酸铝或硝酸铝。

钠源可选自钠盐如氢氧化物、卤化物和 / 或硫酸盐。另外，或作为一种替代方案，该钠可以是源于其中含有钠的铝源和 / 或硅源。

为了获得预期浓度的游离 OH^- 离子，可向该混合物中加入无机酸试剂，如硫

酸或硝酸

这些试剂可以任意顺序混合在一起，结晶化优选是在反应釜中进行的。

在本发明的催化组合物中，所述的最优选采用的属于镧系的元素是铈和镧，它们单独或与铈和/或镨混合使用。一种更为优选的方式是，本发明是采用铈和镧的混合物，可能也可含有铈和/或镨。

存在于本发明催化组合物中的镧系元素可以是氧化物、离子或金属形式，也可以是这些形式的混合物。镧系元素的含量范围，以其元素表示，相对于催化组合物的总重量，是在 0.01-10 重量%，优选是在 0.1-2 重量%之间。

存在于该催化组合物中的镓可以是氧化物、镓离子或金属镓的形式，也可以是所述这些形式的混合物形式。镓的含量范围，以其元素表示，相对于催化组合物的总重量，是在 0.05-10 重量%，优选是在 0.5-4 重量%之间。

所述的镓和镧系元素可以任意顺序引入到催化组合物中，用一种镓化合物和一种镧系元素化合物、也可采用含有一种镓化合物和一种镧系元素化合物的混合物处理沸石，优选是酸型的沸石，将这些元素同时引入到该催化组合物中是可能的。

如果本发明的催化组合物在其制备过程中含有多于一种镧系元素，则可以采用这些镧系元素的混合物。

如果该催化组合物是通过先引入镓、接着引入镧系元素而制得的，则可获得最佳的催化活性。

镓的引入可采用任一已知技术，如与氧化镓机械混合、离子交换或浸渍法。优选地，是采用离子交换或浸渍法。对于第一种情形，是采用一种具有浓度为 0.01-0.5 M 的镓盐水溶液例如硝酸镓、氯化镓或硫酸镓的溶液处理沸石，优选是酸型沸石，回流 1-24 小时。

来自离子交换的样品在用除盐水经适当洗涤后，于 100-150℃ 下干燥，接着在 400-600℃ 温度之间煅烧 1-10 小时。

对于采用浸渍技术引入镓的情形，沸石的处理是通过采用一种镓盐的水溶液，按照已知的湿法吸入技术进行的。接着与离子交换情形一样，对其进行干燥和煅烧。

煅烧步骤至少部分地将镓离子转变为相应的氧化物。

离子交换或浸渍是优选的用来引入镓的技术。



在含镓沸石中，在其采用上述所述的任一技术进行制备的前一阶段中，镧系元素可采用已知的与镧系元素氧化物机械混合、浸渍或离子交换的方法将其引入。优选地，是采用离子交换或浸渍法。对于前一种情形，是采用一种镧系元素盐的水溶液，例如相应的硝酸盐、乙酸盐、氯化物或硫酸盐的水溶液，其浓度为 0.01-0.5 M，处理该含有沸石和镓的组合物，回流 1-24 小时。来自离子交换的样品在经过适当洗涤后干燥，接着在 400-600℃ 温度之间煅烧 1-10 小时。

对于采用浸渍法引入镧系元素的情形，该方法是按照已知的湿法吸入技术进行的。接着与离子交换情形一样，对其进行干燥和煅烧。

由于煅烧的原因，至少部分镧系元素离子转变为相应的氧化物。

浸渍是优选的用来引入镧系元素的技术。

在前述的引入镓和引入镧系元素的两个阶段，可以调换顺序，在引入镓之前引入镧系元素。

无论是选择什么样的顺序，在引入第一金属阶段和引入第二金属阶段之间的煅烧作用是可供选择的；对于没有进行煅烧的情形，金属离子的部分转变为相应氧化物的作用将在第二阶段末尾的最终煅烧步骤中同时发生。

根据一个特别优选的方式，本发明的催化组合物是通过采用离子交换或浸渍将镓沉淀到酸型沸石上，可能煅烧所得到的产品，接着浸渍沉淀的镧系元素，并煅烧所获得的产品。

其后，可继续进行一个至少部分还原镧系离子和镓离子为相应金属的阶段。还原为金属可通过采用氢或还原剂处理催化组合物而实现。它可在其使用前、在催化组合物上进行，或者是在其中使用催化组合物的反应器中进行。

如果本发明的催化组合物中还含有铈，它可以氧化物、离子或金属的形式存在，也可是以所述形式的混合物存在。铈的含量范围，以其元素表示，相对于催化组合物的总重量，是在 0.05-10 重量%，优选是在 0.5-4 重量%之间。

相对于镓和镧系元素的引入，铈可以任意顺序引入到催化组合物中，也可采用一种含有全部三种元素的混合物。

可采用任意已知的技术引入铈，如与铈氧化物机械混合、离子交换或浸渍法。优选地，是采用离子交换或浸渍法，按前述的方法进行。浸渍法是优选采用的方法，例如，采用一种浓度为 0.01-0.5 M 的氯化铈水溶液，应用已知的湿法吸入方法进行。接着干燥产品并煅烧。在煅烧过程中，至少有部分铈离子转变为相应

的氧化物。

一个特别优选的方式是，在引入了镓和铜系元素之后，向催化组合物中引入铈，即，用一种镓盐水溶液采用离子交换或浸渍法处理沸石，干燥，可能地煅烧所得到的产品，接着用一种铜系元素水溶液采用浸渍法对其进行处理，干燥，可能对其进行煅烧，最后，用一种铈盐水溶液处理所得到的产品，干燥并煅烧。在引入了铈离子后，进行一个还原阶段，它可使得至少部分的铈离子转变为金属铈。

本发明的催化组合物可以与适当的粘结剂的混合物形式使用，粘结剂是如氧化硅、氧化铝和粘土。催化组合物与粘结剂的混合比例为 50:50-95:5，优选地为 60:40-90:10。这两种组分的混合物经加工，以获得预期的最终形式，例如圆柱形或球形挤出物，或其它已知的形式。

上述的催化组合物在由低碳脂族烃制备芳族烃化合物的反应是有用的。

因此，本发明的另一个目的是提供一种用来制备芳族烃化合物的方法，它包括，使一种或多种含有 3-6 个碳原子的脂族烃与一种含有镓、至少一种选自铜系的元素和一种属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 类的、具有由氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的氧化物所构成的晶格的沸石催化剂相互接触。

根据本发明芳构化方法的一个优选方式，采用一种呈部分酸型的沸石。在这些可以采用的沸石中，优选 ZSM-5 沸石。沸石晶格中氧化硅与金属氧化物的摩尔比优选是大于 20，其中的金属氧化物是选自氧化铝、氧化镓或其混合物。本发明的一个优选方式是，所述的比值大于 20 但小于 500，优选地，是大于 20 但小于 400。一种更为优选的方式是，所述的比值是大于 20 但小于 200，更优选地是小于 100。

当所述的比值大于 20 但小于或等于 70，优选是小于 60 时，可获得最佳的结果。

本发明芳构化方法的一个具体的方式是采用另外含有铈离子的催化组合物。因此，本发明的一个具体的方式是提供一种用来制备芳族烃化合物的方法，它包括使一种或多种含有 3-6 个碳原子的脂族烃与一种含有镓、至少一种选自铜系的元素和一种属于 MFI、MEL 或 MFI/MEL 类的、具有由氧化硅和至少一种选自氧化铝、氧化硼和氧化镓的氧化物所构成的晶格的沸石催化剂相互接触。

本发明的另一具体的目的是提供一种用来制备芳族烃化合物的方法，它包括，使一种或多种含有 3-6 个碳原子的脂族烃与一种含有镓、至少一种选自铜

系的元素和一种属于 MFI 类的、其特征为至少 90% 微晶的直径小于 500 埃的沸石催化剂相互接触。该沸石优选是呈部分酸型的。

这种催化组合物还含有铈。

优选地，MFI 沸石是采用由直径低于 500 埃的微晶所组成的。一个特别优选的方式是采用具有至少 90% 直径低于 500 埃的 MFI 类沸石，其晶格是由氧化硅和氧化铝所构成的。优选地，所述沸石晶格中的氧化硅与氧化铝的摩尔比大于 20。本发明的一个优选方式是所述的摩尔比大于 20 但小于 500，优选地，是小于 400。一种更为优选的方式是，所述的比值大于 20 但小于 200，更优选地是小于或等于 100。

优选的催化组合物是那些含有铈或镧的催化剂，它们单独存在或以与铈和 / 或镧的混合物形式存在。本发明另一种更为优选的方式是采用铈和镧的混合物，可能也可含有铈和 / 或镧。

在本发明的芳构化方法中，作为含有 3-6 个碳原子的脂族烃，可以采用烷烃、烯烃、环烷烃、环烯烃或其混合物。优选是采用含有 4-5 个碳原子的脂族烃。

可很好地用在本发明方法中的脂族烃的范例有正戊烷、正戊烯、正丁烷、正丁烯、异丁烷、异丁烯、甲基异丁烯、环戊烯、异戊烯、环戊烷或其混合物。

根据本发明的一个优选方式，采用含有 20-90 重量%、优选是 40-70 重量% 烯烃的烃混合物。

用于本发明方法的、含有 3-6 个碳原子的脂族烃可以是源于蒸汽裂化、FCC（流化催化裂化）和热裂化、并经已知分离和蒸馏方法而得到的，它们可含有少量其它类型的烃类，如芳烃。它们还可含有二烯类（线型的或环型的），其数量不高 5 重量%。如果二烯类的百分含量高于 5 重量%，则该脂族烃进料需要按照已知方法对其进行选择加氢处理，例如采用钨基催化剂，从而使二烯类的百分含量数值低于 5 重量%。

本发明的方法是在温度为 300-800℃，优选为 400-650℃ 之间、压力为 0-20 巴(表)(barg) 优选为 1-10 巴(表) 下进行的。该方法优选是以连续方式、在一个固定床或流化床反应器中，在气相或部分液相中，以 0.1-30 小时⁻¹、优选为 0.5-10 小时⁻¹ 的重时空速 (WHSV，以原料重量克 / (克催化剂 · 小时)) 进行的。

氢或惰性气体（氮气）可引入到反应中作为稀释气体。

在本发明的催化组合物使用之前，在氮气气氛中、于 300 - 800℃、优选为 300 - 700℃ 温度下活化 1 - 24 小时，压力为 0 - 10 巴（表）。

此外，或作为前述步骤的替代方案，用氢活化可在 300 - 700℃ 温度和压力为 0 - 10 巴（表）下进行活化 1 - 24 小时。

实施例 1

Ga-ZSM-5 的制备

将 25 g 商购的 ZSM-5 沸石（PQ 沸石，CBV 3020），其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比为 30 且已经交换为酸型，用 470 ml 的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（0.02 M）进行处理。离子交换是在搅拌和回流下进行 2 小时。接着过滤催化剂，用蒸馏水洗涤，再过滤，在空气中、于 120℃ 下干燥。最后，在空气中、于 550℃ 下煅烧 5 小时。Ga 的最终含量为 2 重量%。该样品以 Ga-ZSM-5 表示。

实施例 2

GaNd(0.4)-ZSM-5 的制备

制备一种具有钕的最终含量为 0.4 重量%的催化剂，是以 8 g 前述实施例 1 中的样品（Ga-ZSM-5）为起始原料，用 10 ml 的 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（0.02 M）浸渍而得到的。催化剂接着在 120℃ 下干燥，并在空气中、于 550℃ 下煅烧 5 小时。该样品以 GaNd(0.4)-ZSM-5 表示。

实施例 3

GaNd(1.0)-ZSM-5 的制备

制备一种具有钕的最终含量为 1.0 重量%的催化剂，是以 8 g 前述实施例 1 中的样品（Ga-ZSM-5）为起始原料，用 10 ml 的 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（0.045 M）浸渍而得到的。催化剂接着在 120℃ 下干燥，并在空气中于 550℃ 下煅烧 5 小时。该样品以 GaNd(1.0)-ZSM-5 表示。

实施例 4

Ga(i)Nd(0.4)-ZSM-5 的制备

制备催化剂 Ga(i)Nd(0.4)-ZSM-5（钕的最终含量为 0.4 重量%），是以 8 g 商购的 ZSM-5 沸石（PQ 沸石，CBV 3020）为起始原料，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比为 30 且已经交换为酸型，先用 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（7.5 ml，0.32 M）对其进行浸渍，接着用 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（10 ml，0.02 M）进行浸渍。在两个浸渍之

间, 对催化剂进行干燥处理 (在空气中于 120°C 下)。在操作的末尾, 样品接着在 120°C 下干燥, 并在空气中于 550°C 下煅烧 5 小时。该样品以 Ga(i)Nd(0.4)-ZSM-5 表示。

实施例 5

Nd-ZSM-5 的制备

Nd-ZSM-5 样品的制备, 是将 8 g 商购的 ZSM-5 沸石 (PQ 沸石, CBV 3020), 其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比为 30 且已经交换为酸型, 用 10 ml 的 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 (0.02 M) 进行浸渍。接着于 120°C 下干燥催化剂, 最后, 在空气中、于 550°C 下煅烧 5 小时。Nd 的最终含量为 0.4 重量%。该样品以 Nd-ZSM-5 表示。

实施例 6

采用 HZSM-5 的 1-戊烯/正戊烷芳构化试验 (对比例)

C_5 烃进料 (由 1-戊烯和正戊烷以 40:60 的重量比例所组成) 的芳构化试验, 是通过采用由配带有一个用来控制温度的内部温度计护套的不锈钢反应器 (长度 = 710 mm, 内径 = 12.5 mm, 外径 = 35 mm) 组成的实验装置来进行的。加热是采用 4 个串联设置在反应器周围的烘炉来实现的。催化剂是以适当尺寸 (20-40 目) 的颗粒形式加入的, 并经过惰性物质稀释。反应剂的进料 (贮存在特定的冷冻罐中并处于氮气压力下), 是采用 HPLC 泵来实施的。由反应器流出的产物冷却 (温度为 5°C) 并收集, 部分为液相, 部分为气相。接着用气相色谱对两相进行分析。

用于此试验的催化剂是商购的酸型 ZSM-5 (商业样品 PQ CBV 3020), 其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值为 30。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: $350-400^{\circ}\text{C}$

压力 : 5 巴(表)

WHSV : 5 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷: 40:60 w/w

将 3 g 催化剂 (该催化剂是通过在 $10\text{ 吨}/\text{cm}^2$ 的压力下压片粉末状的 ZSM-5 沸石, 经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 3-4 cm。在反应之前, 该物质在 400°C 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 1 给出了该试验的结果。在此表中和随后活性实施例的表格中，其结果是以 1-戊烯的转化率、正戊烷的转化率数值、BTEx 产物（苯、甲苯、乙苯和二甲苯）的最终重量含量、芳族化合物含量（是指 C_6-C_{10} 的苯芳族化合物）、烯烃含量（是指除未反应 1-戊烯之外的所有烯烃）、烷烃含量（是指除未反应的正戊烷之外的所有烷烃）和萘类含量（ $C_{10}-C_{13}$ ）。最后，得到 BTEx 生产能力的总数值（从试验起始至相应取样物流时间的数值），计算如下：

BTEx 生产能力 = 获得的 BTEx 质量 (kg) / 催化剂的质量 (kg)

表 1

载流时间 (小时)	4.5	7.5	17.5
温度 (°C)	400	350	350
1-戊烯的转化率 (%)	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率 (%)	98.5	88.2	36.8
BTEx (重量%, 相对于总量)	15.2	10.7	8.4
芳族化合物总量 (重量%)	18.4	15.9	13.4
烯烃总量 (重量%)	0.4	0.6	1.6
烷烃总量 (重量%)	75.9	73.4	44.4
萘类总量 (重量%)	2.9	1.3	0.3
BTEx 生产能力 (kg/kg)	2.9	4.2	8.2

实施例 7

采用 Ga-ZSM-5 的 1-戊烯 / 正戊烷芳构化试验 (对比例)

按照实施例 6 中所述的相同方法，进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂是如实施例 1 所述制备的 Ga-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下：

反应温度：400 - 500°C

压力：5 巴(表)

WHSV：10 g/g/小时

1-戊烯 / 正戊烷：40:60 w/w

将 2 g 催化剂（该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 1 的粉末状的 Ga-ZSM-5 沸石，并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的）引

入到反应器的两层惰性物质（刚玉）之间。催化床的深度为 2-3 cm。在反应之前，该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 2 给出了该试验的结果，是以与表 1 相似的方式来表示的。

表 2

载流时间（小时）	4.5	9.5	14.0	21.5	15.5
温度（℃）	400	400	400	500	500
1-戊烯的转化率（%）	99.9	99.9	99.9	99.9	98.6
戊烷的转化率（%）	97.6	87.9	52.2	57.0	0.0
BTEX（重量%相对于总量）	16.8	14.2	11.8	14.6	3.3
芳族化合物总量（重量%）	21.1	18.9	17.1	17.3	4.9
烯烃总量（重量%）	0.4	1.3	2.6	9.4	19.2
烷烃总量（重量%）	75.3	70.7	49.4	43.5	10.3
萘类总量（重量%）	0.7	0.3	0.4	2.76	0.3
BTEX 生产能力（kg/kg）	7.6	15.1	20.9	29.2	31.3

实施例 8（对比例）

采用 Nd-ZSM-5 的 1-戊烯/正戊烷芳构化试验

按照实施例 6 中所述的相同方法，进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂是如实施例 5 所述制备的 Nd-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下：

反应温度：400-500℃

压力：5 巴(表)

WHSV：10 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷：40:60 w/w

将 2 g 催化剂（该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 3 的粉末状的 Nd-ZSM-5 沸石，并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的）引入到反应器的两层惰性物质（刚玉）之间。催化床的深度为 2-3 cm。在反应之前，该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 3 给出了该试验的结果，是以与表 1 相似的方式来表示的。

表 3

载流时间 (小时)	5.5	9.0	17.2
温度 (℃)	400	400	500
1-戊烯的转化率 (%)	99.9	99.9	92.1
戊烷的转化率 (%)	95.3	73.3	13.3
BTEX (重量%相对于总量)	15.0	13.1	2.6
芳族化合物总量 (重量%)	19.0	18.8	3.4
烯烃总量 (重量%)	0.8	1.4	24.9
烷烃总量 (重量%)	69.8	60.5	13.2
萘类总量 (重量%)	0.4	1.1	2.8
BTEX 生产能力 (kg/kg)	7.5	12.8	18.0

与前述的对比催化剂相比, 仅含有铈的催化剂在较低的载流时间时, 于 500℃ 下表现出活性损失, 表现出最佳 BTEX 收率的对比催化剂是仅含有镓的催化剂, 而仅含有铈的催化剂则具有很差的收率, 特别是在 500℃ 下, 而且快速地退化。

实施例 9

采用 GaNd (0.4)-ZSM-5 的 1-戊烯 / 正戊烷芳构化试验

按照实施例 6 中所述的相同方法, 进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂, 是如实施例 2 所述制备的 GaNd (0.4)-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 400 - 500℃

压力 : 5 巴(表)

WHSV : 10 g/g/小时

1-戊烯 / 正戊烷: 40:60 w/w

将 2 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 2 的粉末状的 GaNd (0.4)-ZSM-5 沸石, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 2-3 cm。在反应之前, 该物质在 400℃ 于氨气流中活化 3-4 小时。

表 4 给出了该试验的结果, 是以与表 1 相似的方式来表示的。

表 4

载流时间 (小时)	5.5	9.0	17.2	31.2	36.2
温度 (℃)	400	400	400	500	500
1-戊烯的转化率 (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率 (%)	92.7	86.5	72.5	84.8	48.3
BTEX (重量%相对于总量)	17.7	16.2	14.1	21.8	14.4
芳族化合物总量 (重量%)	22.8	21.5	18.8	25.1	17.6
烯烃总量 (重量%)	0.6	0.7	1.3	3.7	8.5
烷烃总量 (重量%)	69.9	66.5	60.0	59.2	40.7
萘类总量 (重量%)	0.7	1.3	1.4	1.5	0.8
BTEX 生产能力 (kg/kg)	8.7	14.1	25.2	40.7	48.4

与前述的对比催化剂相比, 本发明的催化剂在 400℃ 和 500℃ 时表现出更好的 BTEX 收率, 而且具有很长时间的使用寿命。

实施例 10

采用 GaNd(1.0)-ZSM-5 的 1-戊烯/正戊烷芳构化试验

按照实施例 6 中所述的相同方法, 进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂是如实施例 3 所述制备的 GaNd(1.0)-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 400-500℃

压力 : 5 巴(表)

WHSV : 10 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷: 40:60 w/w

将 2 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 3 的粉末状的 GaNd(1.0)-ZSM-5 沸石, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 2-3 cm。在反应之前, 该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 5 给出了该试验的结果, 是以与表 1 相似的方式来表示的。

表 5

载流时间 (小时)	5.5	9.0	17.2	24.2	31.2
温度 (°C)	400	400	400	500	500
1-戊烯的转化率 (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率 (%)	92.8	87.6	46.9	88.2	36.0
BTEX (重量%相对于总量)	15.4	16.9	11.0	23.2	15.2
芳族化合物总量 (重量%)	19.5	22.2	15.1	25.6	18.1
烯烃总量 (重量%)	2.2	1.0	1.6	2.5	5.0
烷烃总量 (重量%)	68.9	65.9	49.0	62.0	35.2
萘类总量 (重量%)	1.3	1.5	0.7	1.3	1.1
BTEX 生产能力 (kg/kg)	7.8	13.1	23.1	31.1	42.7

实施例 11采用 GaNd(0.4)-ZSM-5 的 1-戊烯 / 正戊烷芳构化试验

按照实施例 6 中所述的相同方法, 进行芳构化试验.

用于本试验的催化剂是如实施例 2 所述制备的 GaNd(0.4)-ZSM-5 沸石.

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 350-475°C

压力 : 5 巴(表)

WHSV : 1-2 g/g/小时

1-戊烯 / 正戊烷: 40:60 w/w

将 3 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 2 的粉末状的 GaNd(0.4)-ZSM-5 沸石, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间. 催化床的深度为 3-4 cm. 在反应之前, 该物质在 400°C 于氮气流中活化 3-4 小时.

表 6 给出了该试验的结果, 是以与表 1 相似的方式来表示的.

表 6

载流时间 (小时)	17.5	41.5	69.5	93.5	136.5	177.5	185
WHSV (小时 ⁻¹)	2	1	1	1	1	1	1
温度 (°C)	350	350	375	400	425	450	475
1-戊烯的转化率 (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率 (%)	85.4	72.0	81.4	90.7	91.5	88.0	75.3
BTEX(重量%相对于总量)	13.1	16.5	20.5	21.8	28.9	25.6	24.6
芳族化合物总量 (重量%)	19.6	25.5	28.4	29.1	36.9	31.9	29.4
烯烃总量 (重量%)	0.7	1.2	1.2	1.1	1.4	2.6	3.3
烷烃总量 (重量%)	68.1	47.9	54.6	57.4	48.2	53.3	48.9
萘类总量 (重量%)	0.4	3.3	1.2	2.6	3.9	1.8	1.2
BTEX 生产能力 (kg/kg)	5.3	10.5	16.8	23.3	34.6	47.3	49.6

实施例 12

采用 GaNd(0.4)-ZSM-5 的 1-戊烯/正戊烷芳构化试验 (1-戊烯为 60 重量%)

按照实施例 6 中所述的相同方法, 进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂, 是如实施例 2 所述制备的 GaNd(0.4)-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 350-475°C

压力 : 5 巴(表)

WHSV : 1 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷: 60:40 w/w

将 3 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 2 的粉末状的 GaNd(0.4)-ZSM-5 沸石, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 3-4 cm。在反应之前, 该物质在 400°C 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 7 给出了该试验的结果, 是以与表 1 相似的方式来表示的。

表 7

物流时间 (小时)	24.5	48.5	72.5	96.5	132.3	139.3
WHSV (小时 ⁻¹)	1	1	1	1	1	1
温度 (°C)	350	375	400	425	450	475
1-戊烯的转化率 (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率 (%)	81.3	93.4	93.1	97.2	94.5	90.0
BTEX (重量%相对于总量)	21.8	30.1	27.2	39.7	29.8	25.8
芳族化合物总量 (重量%)	31.1	42.0	35.2	48.1	35.6	31.5
烯烃总量 (重量%)	1.4	0.6	0.9	0.7	1.7	2.3
烷烃总量 (重量%)	51.0	47.0	53.5	41.4	54.6	53.8
萘类总量 (重量%)	3.8	2.2	4.0	4.6	2.7	5.5
BTEX 生产能力 (kg/kg)	9.0	18.5	26.7	38.2	51.3	52.7

实施例 13GaLa(0.4)-ZSM-5 的制备

含有镓含量为 0.4 重量%的催化剂是以 8 g 前述实施例 1 的样品 (Ga-ZSM-5) 为起始原料, 采用 12 ml 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (0.015 M) 进行浸渍而制备的。催化剂接着于 120°C 下干燥, 并在空气中于 550°C 下煅烧 5 小时。该样品以 GaLa(0.4)-ZSM-5 表示。

实施例 14采用 GaLa(0.4)-ZSM-5 的 1-戊烯 / 正戊烷芳构化试验

按照实施例 6 中所述的相同方法, 进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂是如实施例 13 所述制备的 GaLa(0.4)-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 425-500°C

压力 : 5 巴(表)

WHSV : 1 g/g/小时

1-戊烯 / 正戊烷: 60:40 w/w

将 3 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 13 的粉末状的 GaLa(0.4)-ZSM-5 沸石, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而

得到的)引入到反应器的两层惰性物质(刚玉)之间。催化床的深度为 3-4 cm。在反应之前,该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 8 给出了该试验的结果,是以与表 1 相似的方式来表示的。

表 8

载流时间(小时)	24.5	48.5	72.5	96.5
WHSV (小时 ⁻¹)	1.25	1.25	1.25	1.25
温度(℃)	425	450	475	500
1-戊烯的转化率(%)	99.9	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率(%)	90.1	85.4	95.5	96.3
BTEX(重量%相对于总量)	33.2	44.8	48.5	50.7
芳族化合物总量(重量%)	39.7	52.5	54.0	54.8
烯烃总量(重量%)	2.7	0.7	0.4	0.6
烷烃总量(重量%)	41.0	19.2	30.2	25.1
萘类总量(重量%)	8.0	16.0	9.1	13.4
BTEX 生产能力(kg/kg)	13.8	26.6	40.8	55.8

实施例 15

采用 GaNd(0.4)-ZSM-5 的 1-戊烯/正戊烷芳构化试验

按照实施例 6 中所述的相同方法,进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂是如实施例 2 所述制备的 GaNd(0.4)-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 425-500℃

压力 : 5 巴(表)

· WHSV : 1 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷: 60:40 w/w

将 3 g 催化剂(该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 2 的粉末状的 GaLa(0.4)-ZSM-5 沸石,并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的)引入到反应器的两层惰性物质(刚玉)之间。催化床的深度为 3-4 cm。在反应之前,该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 9 给出了采用实施例 15 所限定的催化剂和方法进行试验的结果。

表 9

载流时间 (小时)	24.5	72.5	96.5	102.5
WHSV (小时 ⁻¹)	1.25	1.25	1.25	1.25
温度 (°C)	425	450	475	500
1-戊烯的转化率 (%)	99.9	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率 (%)	98.9	99.5	99.4	98.3
BTEX (重量%相对于总量)	40.7	43.8	43.4	42.4
芳族化合物总量 (重量%)	47.2	49.4	48.0	46.4
烯烃总量 (重量%)	0.3	0.4	0.5	0.6
烷烃总量 (重量%)	42.1	39.4	41.4	46.4
萘类总量 (重量%)	6.3	6.6	6.7	9.2
BTEX 生产能力 (kg/kg)	10.8	37.8	51.1	54.3

实施例 16GaNd(0.4)Re-ZSM-5 的制备

含有钆含量为 0.4 重量%和铈含量为 0.5 重量%的催化剂是以 13 g 前述实施例 2 的样品 (GaNd(0.4)-ZSM-5) 为起始原料, 采用 15 ml 的 ReCl_3 水溶液 (0.023 M) 进行浸渍而制备的。催化剂接着于 110°C 下干燥, 并在空气中于 550°C 下煅烧 5 小时。该样品以 GaNd(0.4)Re-ZSM-5 表示。

实施例 17采用 GaNd(0.4)Re-ZSM-5 的 1-戊烯/正戊烷芳构化试验

按照实施例 6 中所述的相同方法, 进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂是如实施例 16 所述制备的 GaNd(0.4)Re-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 425-500°C

压力 : 5 巴(表)

WHSV : 1.25 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷: 60:40 w/w

将 3 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 2 的粉末状的 GaNd(0.4)Re-ZSM-5 沸石, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而

得到的)引入到反应器的两层惰性物质(刚玉)之间。催化床的深度为 3-4 cm。在反应之前,该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 10 给出了采用实施例 17 所限定的催化剂和方法进行试验的结果。

表 10

载流时间(小时)	24.5	72.5	114.0	138.0
WHSV (小时 ⁻¹)	1.25	1.25	1.25	1.25
温度(℃)	425	450	475	500
1-戊烯的转化率(%)	99.9	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率(%)	96.4	99.0	95.7	96.3
BTEX(重量%相对于总量)	46.7	47.7	47.7	49.1
芳族化合物总量(重量%)	53.8	54.0	52.0	52.8
烯烃总量(重量%)	0.4	0.2	0.6	1.1
烷烃总量(重量%)	31.0	32.5	35.0	35.1
萘类总量(重量%)	8.4	8.0	6.6	5.5
BTEX 生产能力(kg/kg)	14.4	40.9	63.0	77.8

实施例 18

GaTR(0.4)-ZSM-5 的制备

含有稀土含量为 0.4 重量%的催化剂是以 10 g 前述实施例 1 的样品(Ga-ZSM-5)为起始原料,采用 15 ml 的含有 0.1 g 稀土碳酸盐混合物和 0.2 ml 的 HNO₃ 的水溶液进行浸渍而制备的。稀土碳酸盐混合物含有下列组分: La (37.2 重量%)、Nd (10.8 重量%)、Ce (7.3 重量%)和 Pr (4.5 重量%)。催化剂接着于 110℃ 下干燥,并在空气中于 550℃ 下煅烧 5 小时。该样品以 GaTR(0.4)-ZSM-5 表示。

实施例 19

采用 GaTR(0.4)-ZSM-5 的 1-戊烯/正戊烷芳构化试验(1-戊烯为 60 重量%)

按照实施例 6 中所述的相同方法,进行芳构化试验。

用于本试验的催化剂,是如实施例 18 所述制备的 GaTR(0.4)-ZSM-5 沸石。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 425-500℃

压力 : 5 巴(表)

WHSV : 1.25 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷: 60:40 w/w

将 3 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 18 的粉末状的 GaTR(0.4)-ZSM-5 沸石, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 3-4 cm。在反应之前, 该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

表 11 给出了采用实施例 19 所限定的催化剂和方法进行试验的结果。

表 11

载流时间 (小时)	24.5	48.5	79.5	102.5
WHSV (小时 ⁻¹)	1.25	1.25	1.25	1.25
温度 (℃)	425	450	475	500
1-戊烯的转化率 (%)	99.9	99.9	99.9	99.9
戊烷的转化率 (%)	98.3	97.6	94.3	95.6
BTEX (重量%相对于总量)	39.0	41.0	42.0	43.8
芳族化合物总量 (重量%)	46.0	47.3	47.7	49.0
烯烃总量 (重量%)	0.5	0.4	1.1	1.3
烷烃总量 (重量%)	36.2	36.9	37.0	36.6
萘类总量 (重量%)	10.3	10.1	8.0	7.7
BTEX 生产能力 (kg/kg)	11.1	23.6	41.4	53.6

实施例 20

制备溶液 A, 是在 3096.0 g 水中依次溶解 84.4 g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 、327.6 g 溴化四丙基铵和 984.0 g 的氯化钠; 之后, 加入 220.0 g 的 96 重量%硫酸。制备溶液 B, 是由 2808 g 硅酸钠 (27 重量% 的 SiO_2 , 8 重量% 的 Na_2O) 和 4480 g 水所组成的。

将溶液 B 加入到 20 升的反应釜中, 在剧烈搅拌作用下加入溶液 A。所得到的最终混合物在自生压力、100℃ 温度条件下晶化 10 天, 以 65 米/分钟的圆周速率进行搅拌。

在此之后, 冷却反应釜, 卸出晶化浆料, 分离出固相物质, 通过在水中再分散进行洗涤, 于 550℃ 下煅烧 5 小时。接着, 通过用乙酸铵处理, 将样品交换为酸型。经此所得到的样品其最终的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 76.5。

在 XRD 分析时, 发现该产品是由纯 MFI 组成的, 其特征是具有下列的晶胞参数: $a=20.1241(27)\text{\AA}$, $b=19.9184(24)\text{\AA}$, $c=13.4035(17)\text{\AA}$, $V=5372.7(28)\text{\AA}^3$, 微晶的平均尺寸按照 Scherrer 公式其直径为 280\AA 。在 TEM 分析时, 沸石相表现为相对密集的桑葚型亚微细粒附聚体的形式, 它依次是由规则尺寸具有直径为 $200-500\text{\AA}$ 的微晶所组成的。图 1 给出的为该样品的 TEM 显微照片 (放大 40000 倍)。采用压泵法在高达 2000 巴压力下对该样品进行表征: 在此压力范围内, 可以认为这种分析可确定孔半径大于 37\AA 的孔分布。发现该样品具有主要呈中孔-大孔性能的超沸石孔隙度, 孔体积的 60.3% 是属于中孔范围 (直径小于 500\AA)。90% 的孔隙其半径在 $37-1000\text{\AA}$ 之间, 平均直径为 480\AA 。

实施例 21

将 20 g 前述实施例中所得到的沸石, 先用 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (20 ml, 0.43 M) 水溶液接着用 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (20 ml, 0.023 M) 水溶液进行浸渍。在两次浸渍之间, 对催化剂进行干燥处理 (在空气中于 120°C 下)。在操作的末尾, 接着对样品在 120°C 下进行干燥, 并在空气中于 550°C 下煅烧 5 小时。经此所得到的样品, 其最终的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 76.5, Ga 的最终含量为 3.17 重量%, Nd 的最终含量为 0.31 重量%。

实施例 22

采用 99.6 g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 213.3 g 的 H_2SO_4 g (96 重量%), 重复实施例 20。最终的经交换为酸型的样品, 其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 65.8。在 XRD 分析时, 发现该产品是由纯 MFI 组成的, 其特征是具有下列的晶胞参数: $a=20.1232(29)\text{\AA}$, $b=19.9155(26)\text{\AA}$, $c=13.40045(18)\text{\AA}$, $V=5370.4(29)\text{\AA}^3$, 微晶的平均尺寸按照 Scherrer 公式其直径为 245\AA 。在 TEM 分析时, 沸石相表现为相对密集的桑葚型亚微细粒附聚体的形式, 它依次是由规则尺寸具有直径为 $200-500\text{\AA}$ 的微晶所组成的。

实施例 23

将 20 g 前述实施例中所得到的沸石, 按照实施例 21 所述的方法处理, 先用 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (40 ml, 0.22 M) 水溶液接着用 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (38 ml, 0.013 M) 水溶液。所获得的催化剂中, Ga 的最终含量为 2.73 重量%, Nd 的最终含量为 0.44 重量%。

实施例 24

在本实施例中，是采用一种商购 ZSM-5 沸石（PQ 沸石，CBV 3020），已经过交换为酸型，它是由具有宽的直径分布在 100 - 1000 Å 之间的微晶所组成的，且其平均尺寸按照 Scherrer 公式估计其直径为 505 Å。采用压汞法在高达 2000 巴(表)压力下对这种沸石的样品进行表征，发现该样品主要含有分布大孔隙范围内的超沸石孔隙度，仅有 8.5% 的孔体积是属于中孔隙范围（直径小于 500 Å）。孔的平均直径为 1790 Å。图 2 给出的为该样品的 TEM 显微照片（放大 40000 倍），其中，可以观察到有直径大于 500 Å 微晶的明显存在，同时，与实施例 20（图 1）中样品相比，还能观察到更宽的微晶直径分布。

将 20 g 前述的沸石，先用 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（20 ml, 0.43 M）水溶液浸渍，接着用 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（20 ml, 0.023 M）水溶液进行浸渍。在两次浸渍之间，对催化剂进行干燥处理（在空气中于 120℃ 下）。在操作的末尾，接着对样品在 120℃ 下进行干燥，并在空气中于 550℃ 下煅烧 5 小时。经此所得到的样品，其最终的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 32.1，Ga 的最终含量为 2.96 重量%，Nd 的最终含量为 0.23 重量%。

实施例 25

恒温下的 1-戊烯 / 正戊烷芳构化试验

C_5 烃进料（由 1-戊烯和正戊烷以 60:40 的重量比例所组成）的芳构化试验，是通过采用由配带有一个用来控制温度的内部温度计护套的不锈钢反应器（长度 = 710 mm，内径 = 12.5 mm，外径 = 35 mm）组成的实验装置来进行的。加热是采用 4 个串联设置在反应器周围的火炉来实现的。催化剂是以适当尺寸（20 - 40 目）的颗粒形式加入的，并经过惰性物质（刚玉）稀释。反应剂的进料（贮存在特定的冷冻罐中并处于氮气压力下），是采用 HPLC 泵来实施的。由反应器流出的产物冷却（温度为 5℃）并收集，部分为液相，部分为气相。接着用气相色谱对两相进行分析。

用于此试验的催化剂是按照实施例 21 所制备的催化剂。

在本试验过程中的反应条件如下：

反应温度：450℃

压力：5.7 巴(表)

WHSV：1.25 g/g/小时

1-戊烯 / 正戊烷：60:40 w/w

将 3.07 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 21 的粉末状催化组合物, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 2-3 cm。在反应之前, 该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

图 3 给出 BTEX (苯、甲苯、乙苯和二甲苯) 的收率数值 (重量%是相对于反应器流出物的总量而言), 它是随着载流时间 (t. o. s., 小时) 的改变, 从试验过程中获得的。

实施例 26

恒温下的 1-戊烯 / 正戊烷芳构化试验

按照与实施例 25 所述的相同方法, 进行芳构化试验。

用于此试验的催化剂是按照实施例 21 所制备的催化组合物。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 500℃ (在整个试验过程中恒定)

压力 : 5.7 巴(表)

WHSV : 1.25 g/g/小时

1-戊烯 / 正戊烷: 60:40 w/w

将 3.07 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 21 的粉末状催化组合物, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 2-3 cm。在反应之前, 该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

图 4 给出 BTEX 的收率数值 (重量%是相对于反应器流出物的总量而言), 它是随着载流时间 (t. o. s., 小时) 的改变, 从试验过程中获得的。

实施例 27

恒温和高 WHSV 下的 1-戊烯 / 正戊烷芳构化试验

按照与实施例 25 所述的相同方法, 进行芳构化试验。

为了评定催化剂在更高加载条件下的性能, 在 WHSV 数值为前述实施例所采用的数值四倍的条件下进行试验。

用于此试验的催化剂是按照实施例 21 所制备的催化组合物。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 500℃ (在整个试验过程中恒定)

压力 : 5.7 巴(表)

WHSV : 4 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷: 60:40 w/w

将 3.10 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 21 的粉末状催化组合物, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 2-3 cm。在反应之前, 该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

图 5 给出 BTEX 的收率数值 (重量%是相对于反应器流出物的总量而言), 它是随着载流时间 (t. o. s., 小时) 的改变, 从试验过程中获得的。 (线■)

实施例 28

恒温和高 WHSV 下的 1-戊烯/正戊烷芳构化试验

按照与实施例 27 所述的相同方法, 进行芳构化试验。

用于此试验的催化剂是按照实施例 24 所制备的催化组合物。

在本试验过程中的反应条件如下:

反应温度: 500℃ (在整个试验过程中恒定)

压力 : 5.7 巴(表)

WHSV : 4 g/g/小时

1-戊烯/正戊烷: 60:40 w/w

将 3.10 g 催化剂 (该催化剂是通过在 10 吨/cm² 的压力下压片实施例 21 的粉末状催化组合物, 并经研磨并筛分为具有 20-40 目尺寸的颗粒而得到的) 引入到反应器的两层惰性物质 (刚玉) 之间。催化床的深度为 2-3 cm。在反应之前, 该物质在 400℃ 于氮气流中活化 3-4 小时。

图 5 给出 BTEX 的收率数值 (重量%是相对于反应器流出物的总量而言), 它是随着载流时间 (t. o. s., 小时) 的改变, 从试验过程中获得的。 (线σ)

分析图 5 中给出了 BTEX 的收率数值 (重量%是相对于反应器流出物的总量而言), 它是由按实施例 27 和 28 所述的在 T=500℃ 和 WHSV=4 小时⁻¹ 条件下进行芳构化的试验中得到的, 表明实施例 21 的催化剂催化性能和实施例 24 催化剂的催化性能在 t. o. s. 数值小于 50 小时是相似的, 但在 t. o. s. 数值大于 50 小时是不同的。

实施例 29

可变温度下的 1-戊烯/正戊烷的芳构化试验

为了最佳化催化剂的性能，提高反应过程中的温度是一种加强的方法。随后的表 12 给出了两种不同试验的数据，它们是采用如实施例 23 和 24 所制备的催化剂，按照实施例 25 所述的操作方法进行的。在这些试验过程中，对这两种催化剂，都是以相同的方式。在时间间隔 Δt (小时) 的末尾提高反应温度 T (以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)。

可以观察到，对于相同的 t.o.s. 数值，在整个考察反应温度范围内，实施例 23 的催化剂比实施例 24 的催化剂，表现出较高的 BTEXT 收率数值。

表 12

		催化剂	
		实施例 24	实施例 23
Δt (小时)	T ($^{\circ}\text{C}$).	BTEX 收率 (重量%相对于总量)	BTEX 收率 (重量%相对于总量)
0-50	425	48	52
50-80	450	49	56
80-100	475	48.5	58
100-140	500	45	59
140-160	525	21	60
160-180	550	—	59
180-200	575	—	35

说明书附图

图 1

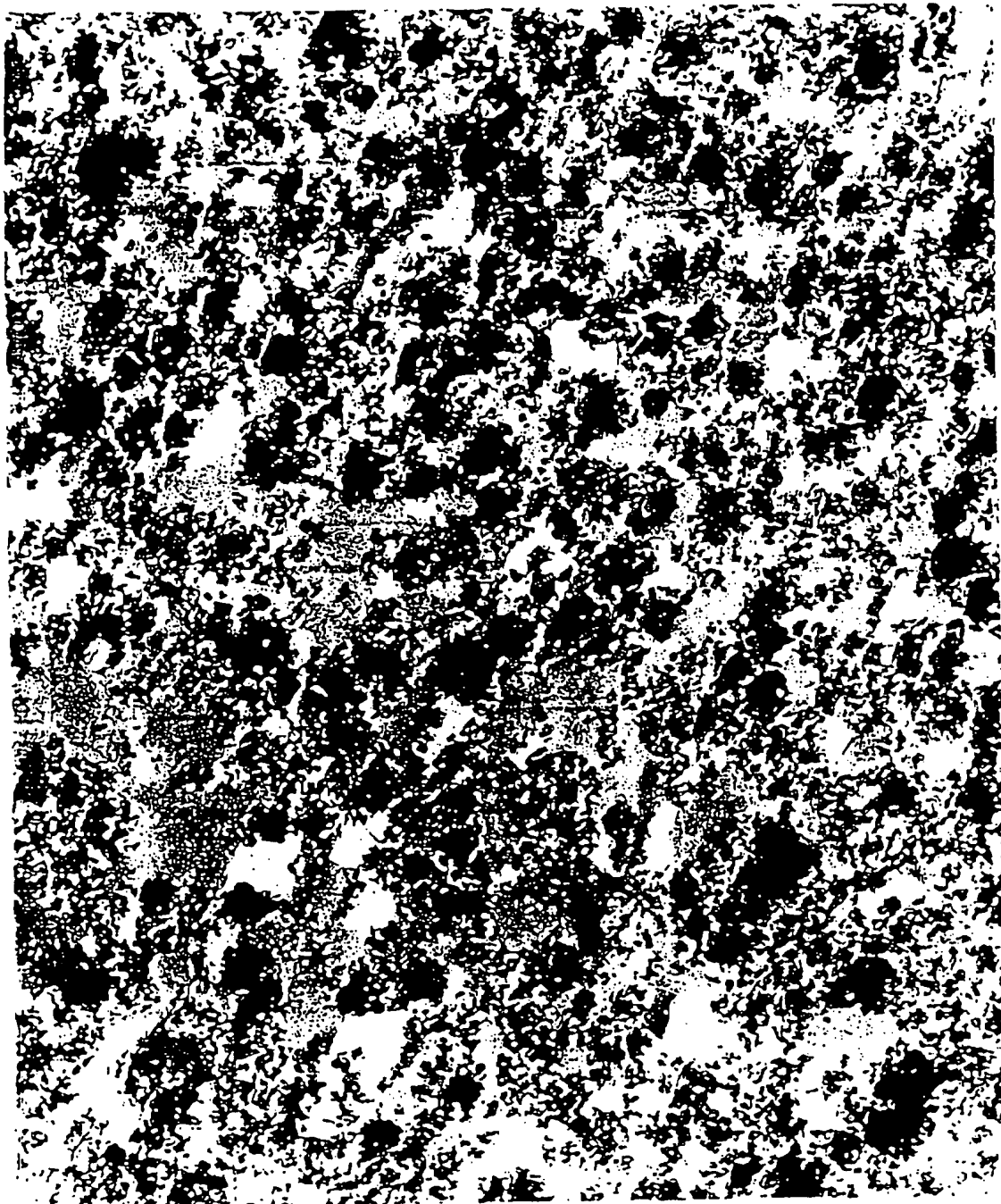


图 2



图 3

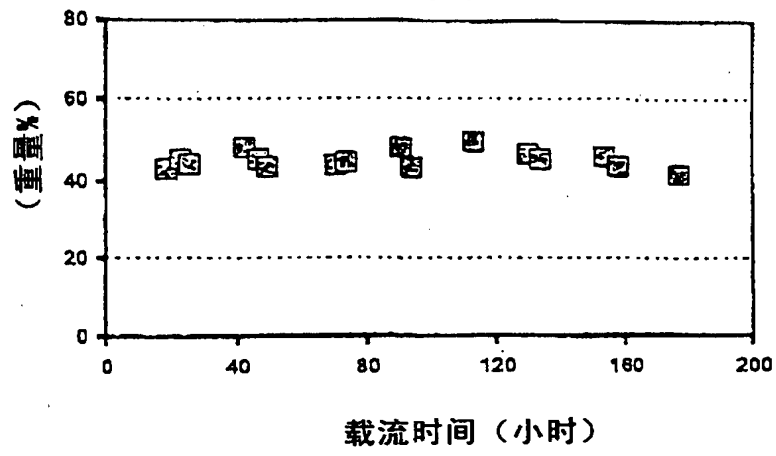


图 4

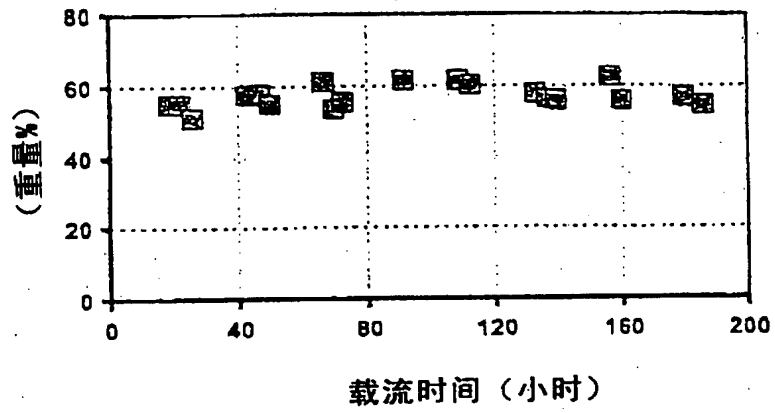


图 5

